

# Estimation des coefficients d'élasticité de matériaux composites renforcés par des nanotubes de carbone multi-parois

W. Leclerc<sup>a</sup>, P. Karamian<sup>a</sup>, A. Vivet<sup>b</sup>, A. Campbell<sup>a</sup>

*a. LMNO, Université de Caen Basse-Normandie, CNRS UMR 6139,  
Campus 2, Boulevard du Maréchal Juin, 14032 Caen*

*b. LRPMN, Université de Caen Basse-Normandie, IUT d'Alençon,  
Pôle Universitaire de Montfoulon, 61250 Damigny*

## Résumé :

Dans cette communication, nous cherchons à déterminer l'impact des nanotubes de carbone (NTC) multi-parois sur le comportement mécanique de matériaux composites à matrice renforcée par ces mêmes nanoparticules. Nous nous efforçons, en outre, de déterminer l'influence de paramètres tels que le diamètre, la longueur, l'orientation, la fraction volumique et la répartition des NTC au sein de la matrice que nous choisissons de type polymère. Dans ce but, nous effectuons une homogénéisation pseudo-périodique avec approche stochastique des paramètres retenus dans la mise en oeuvre d'un volume élémentaire représentatif. Un échantillonnage des résultats de notre méthode est alors statistiquement exploité pour dégager l'influence des différents paramètres. Par suite, nous mettons en place une approche multi-échelle afin, d'une part, de prendre en compte la présence d'agrégats au sein de la résine et, d'autre part, d'établir les coefficients élastiques de matériaux composites à fibres longues noyées dans la matrice renforcée par les NTC.

## Abstract :

This paper is devoted to determine multi-walled carbon nanotubes (CNT) impact on the mechanical behaviour of composites with CNT-reinforced matrix. Besides the influence of parameters such as diameter, length, orientation, volume fraction ratio and CNT distribution inside polymer matrix is studied. A pseudo-periodic homogenization is set up in order to understand parameters effects. The related Representative Volume Element (RVE) is established by a stochastic approach of the parameters distributions. A selection of results obtained by our own method is then statistically studied to evaluate the impact of the admissible parameters. A multiple-scale approach is involved to consider the presence of aggregates inside the polymer matrix and to establish elastic properties of composites with long fibers drowned in the CNT-reinforced matrix.

**Mots clefs :** Nanotubes de carbone multi-parois, Matériaux composites, Multi-échelle.

## 1 Introduction

A l'heure actuelle, l'approche numérique demeure incontournable dans l'étude des nanoparticules tant leurs dimensions (de l'ordre du nanomètre) ne permettent pas de mettre en place des essais expérimentaux d'une grande fiabilité. Plusieurs techniques de modélisation ont été utilisées lors de la dernière décennie, nous pouvons citer entre autres les travaux effectués à l'aide de l'outil éléments finis par Liu et Chen [4] dans le cas du nanotube simple-paroi et ceux de Li et Chou [3], repris ensuite par Kalamkarov [2], pour le multi-parois. Odegard [5] a par ailleurs mis en place une méthode originale permettant le passage d'un modèle moléculaire à un modèle en mécanique des milieux continus via une modélisation en treillis servant d'étape intermédiaire. Cette modélisation demeure actuellement mise en place uniquement dans le cas des nanoparticules à simple-paroi. Aujourd'hui, l'approche stochastique semble être la mieux adaptée pour cibler les réels effets du nanotube. En particulier, différents paramètres morphologiques semblent avoir un rôle non-négligeable dans le phénomène de rigidification de la matrice polymère. Les récents travaux de Shokrieh et Rafiee [7] et Spanos et Kotsos [8] s'appuient sur des modèles de ce type afin de mieux cerner les propriétés mécaniques des nanocomposites.

Nous présentons une approche novatrice dans la modélisation et le calcul des propriétés des nanocomposites. Dans un premier temps, nous construisons des motifs de la matrice renforcée en NTC de sorte que ces-derniers soient à la fois rapide à générer et représentatifs de notre résine. Nous considérons les effets de flexion des NTC comme étant négligeables. Les distributions de différents paramètres tels que l'orientation, la longueur, le diamètre et la répartition spatiale des nanoparticules se font alors au choix de l'utilisateur, de façon déterministe ou aléatoire relativement à une distribution donnée (lois normale, uniforme, log-normale,...). Le maillage éléments finis du motif est alors réalisé via le logiciel Cast3M et des outils de type raffinement local. Notre modèle consiste à générer dans un premier temps un échantillonnage de VER dont la diversité est liée au caractère aléatoire de la distribution des nanoparticules et de leurs caractéristiques. Ensuite, nous procédons à un calcul d'homogénéisation pseudo-périodique voire hiérarchique afin de pouvoir décrire le problème à différentes échelles. A partir de la base de données ainsi constituée, nous effectuons une étude statistique globale dont le but est d'une part de mieux cerner les paramètres influant sur nos résultats et d'autre part de mieux comprendre leur disparité.

## 2 Mise en place de motifs représentatifs de la matrice renforcée en nanoparticules par une approche stochastique

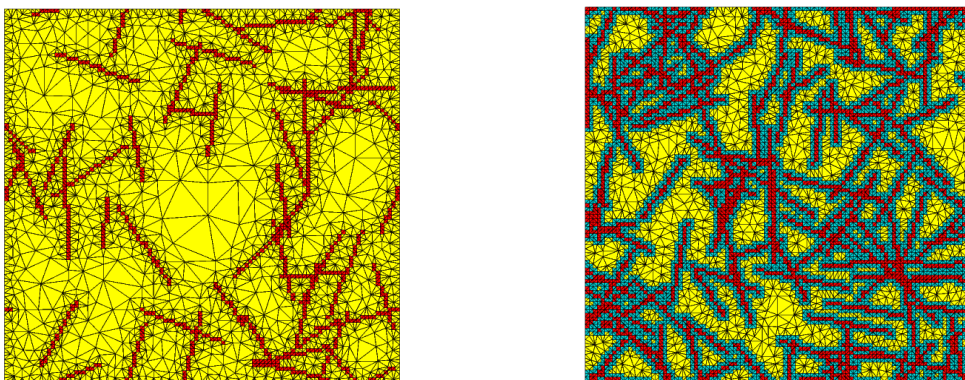


FIG. 1– VER avec répartition et orientation aléatoires des NTC (respectivement sans et avec zone d'interphase)

Notre modélisation se base sur l'utilisation d'une grille initiale relativement grossière à base de quadrangles sur laquelle nous introduisons les NTC sous forme d'une représentation primitive de segments de droite (ou d'arcs de cercle si nous cherchons à prendre en compte une éventuelle courbure). Les éléments surfaciques

intersectant les segments sont alors soumis à une méthode de raffinement permettant au final de récupérer des quadrangles de la taille de l'ordre du diamètre du NTC. Nous considérons un ensemble de ces éléments comme décrivant un NTC. La figure 1 donne une représentation fidèle du type de motifs que nous pouvons mettre en place. Nous observons que non-seulement nous pouvons décrire les nanotubes et la matrice polymère mais aussi une zone d'interphase aux propriétés mécaniques spécifiques. Précisons que tout motif éléments finis doit représenter la matrice renforcée par les nanotubes assez fidèlement pour considérer que celui-ci puisse être reproduit par périodicité. De plus, le VER doit être de dimensions suffisamment importantes pour considérer une loi de comportement élastique isotrope théoriquement atteinte pour une répartition parfaitement homogène.

### 3 Etude de l'influence des paramètres liés aux nanotubes de carbone

#### 3.1 Fraction volumique

Nous nous plaçons dans un cas où la répartition des nanotubes au sein de la matrice est homogène et où, par conséquent, le nanocomposite résultant suit une loi de comportement élastique isotrope. Afin de ne visualiser que l'influence de la fraction volumique, nous considérons les hypothèses suivantes :

- Nanotubes de carbone de modules de Young 1050 GPa dans la direction longitudinale et 600 GPa dans la direction transversale. Le module de cisaillement est lui fixé à 450 GPa,
- Résine polymère isotrope de module de Young 4,2 GPa et module de cisaillement 1,5 GPa,
- Nanotubes de carbone droits (aucune courbure) avec orientation aléatoire,
- Diamètre considéré fixe à 20 nanomètres et largeur du VER fixé à 2 micromètres,
- Longueur distribuée selon une loi de répartition gaussienne de moyenne 400 nanomètres et d'écart-type 200 nanomètres.

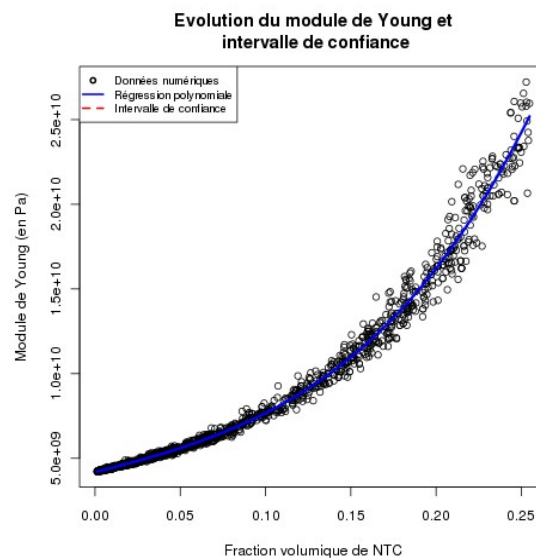


FIG. 2 – Evolution du module de Young en fonction de la fraction volumique de NTC

La figure 2 illustre l'évolution du module de Young en fonction de la fraction volumique de nanotubes de carbone ainsi que l'intervalle de confiance correspondante. Nous remarquons que les différents résultats numériques obtenus ne se dispersent pas trop autour de la courbe à faible pourcentage ( $< 10\%$ ), ce qui n'est plus le cas à fort ratio. Ces résultats présentent un comportement assez proches de ceux obtenus par Odegard, Frankland et Gates [6] pour des nanotubes à simple-feuillet dans le sens où nous observons nous aussi une zone quasi-linéaire suivie d'une augmentation plus rapide du module de Young à fort pourcentage.

### 3.2 Orientation

Nous reprenons, ici, les hypothèses formulées dans le cas précédent au détail près que les nanotubes de carbone ont cette fois une orientation fixe et non aléatoire. La loi de comportement de la résine renforcée n'est alors plus isotrope mais orthotrope. La figure 3 nous permet de jauger des résultats obtenus pour le module de Young dans la direction privilégiée des nanoparticules vis-à-vis de ceux obtenus pour une orientation aléatoire. Les résultats montrent clairement qu'orienter les NTC agit de manière significative sur le comportement de la matrice renforcée qui s'avère être nettement rigidifiée dans la direction considérée.

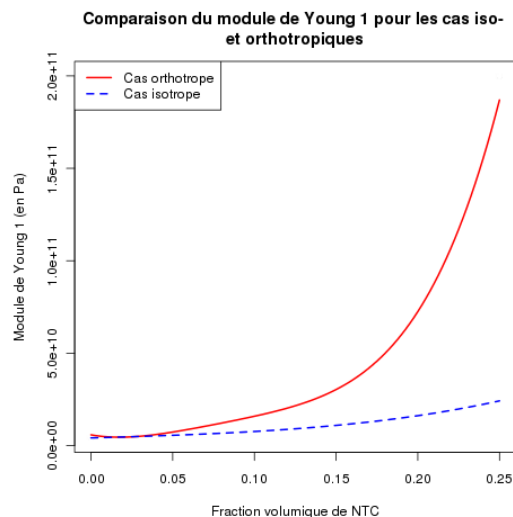


FIG. 3 – Comparaison des courbes d'évolution du module de Young

### 3.3 Longueur et diamètre

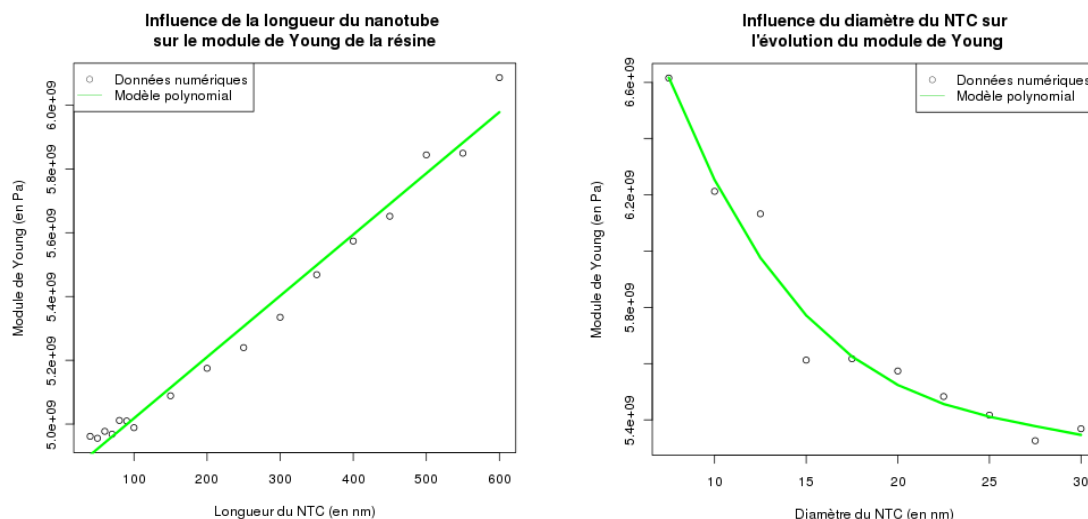


FIG. 4 – Courbes d'évolution du module de Young en fonction de la longueur et du diamètre des NTC

Nous cherchons maintenant à déterminer l'impact de certains paramètres morphologiques des NTC. Nous nous limitons ici à l'étude du diamètre et de la longueur des nanoparticules. Dans ce but nous étudions différents échantillonnages de nos résultats obtenus pour des longueurs/diamètres fixés par l'utilisateur via le modèle isotrope. L'étude de la figure 4 qui décrit l'évolution du module de Young en fonction de ces

mêmes paramètres (à fraction volumique fixée à 5 %) nous permet d'établir qu'utiliser des inclusions de longues tailles permet de mieux rigidifier notre matrice polymère. A contrario, l'utilisation de NTC relativement fins s'avère plus avantageux pour améliorer les propriétés mécaniques de la résine.

#### 4 Prise en compte de l'hétérogénéité de la répartition des nanotubes de carbone

Il est avéré que l'influence des forces de Van Der Waals entraîne un phénomène d'agrégation des nanotubes de carbone rendant leur répartition hétérogène. Nous nous proposons, ici, de prendre en compte ce phénomène d'agrégats dans notre modélisation et d'effectuer une comparaison des résultats du calcul d'homogénéisation avec ceux obtenus pour le cas isotrope avec répartition homogène des nanoparticules.

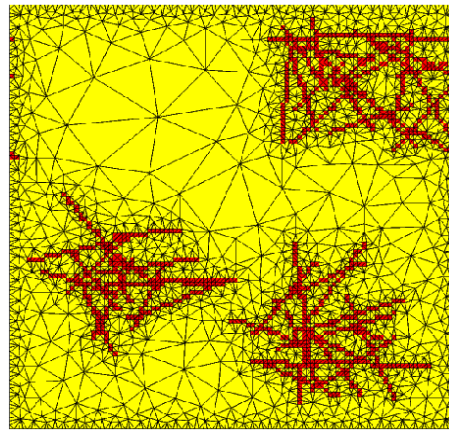


FIG. 5– VER avec agrégats de nanotubes

Nous considérons une mise en place du calcul d'homogénéisation en deux temps. La première étape consiste à déterminer les propriétés d'une résine faiblement renforcée en NTC sous les hypothèses mises en place dans le cas isotrope (à fraction volumique de NTC inférieure à 5 %). Nous effectuons ensuite un second calcul sur un nouveau VER où nous répartissons les agrégats au sein de ce matériau considéré alors comme homogène (figure 5). La taille et le nombre d'agrégats sont définis aléatoirement ainsi que la densité de nanotubes dans chaque agglomérat.

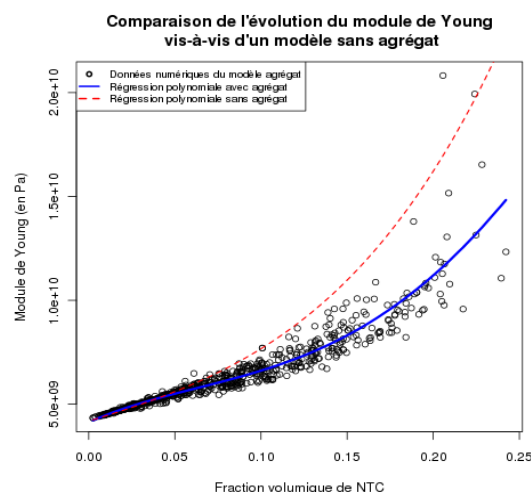


FIG. 6– Comparatif de l'évolution du module de Young pour les modèles avec et sans agrégat(s)

Nous remarquons que les résultats obtenus dans le cas hétérogène sont globalement inférieurs à ceux du cas homogène. La courbe représentant l'évolution du module de Young en fonction de la fraction volumique de nanoparticules dans le cas sans agrégat s'avère être une borne supérieure des résultats obtenus avec le cas hétérogène. Ainsi, une mauvaise répartition des nanotubes tend à faire diminuer les propriétés de la matrice renforcée, cette constatation est cohérente avec l'étude effectuée par Guzman de Villoria et Miravete [1]. Par conséquent, nous pouvons conclure que pour mieux exploiter les propriétés élastiques des nanotubes de carbone, la mise en place d'une répartition homogène est primordiale.

## 5 Conclusion

Notre étude nous a permis de cibler et caractériser les paramètres des NTC ayant un impact réel sur les propriétés mécaniques de la matrice polymère (et par suite du nanocomposite). Ainsi, prendre en compte l'orientation, la longueur, le diamètre, la fraction volumique, la répartition et aussi, la courbure des nanoparticules au sein de la résine polymère est primordial pour mieux cerner les caractéristiques du matériau composite renforcé par les NTC. Si d'un point de vue pratique, il est encore difficile de maîtriser les paramètres des nanoparticules, l'aspect théorique que nous présentons ici permet de dégager des cas intéressants qu'il serait très profitable de reproduire à l'avenir dans la réalité (Alignement des nanoparticules et contrôle des longueurs, des diamètres, de la dispersion et de la fraction volumique des nanotubes de carbone).

## Références

- [1] R. Guzmán de Villoria et A. Miravete. Mechanical model to evaluate the effect of the dispersion in nanocomposites. *Acta Materialia* , 55(9) :3025 – 3031, 2007.
- [2] A.L. Kalamkarov, A.V. Georgiades, S.K. Rokkam, V.P. Veedu et M.N. Ghasemi-Nejhad. Analytical and numerical techniques to predict carbon nanotubes properties. *International Journal of Solids and Structures*, 43(22-23) :6832 – 6854, 2006.
- [3] C. Li et T. Chou. Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der waals forces. *Composites Science and Technology*, 63(11) :1517 – 1524, 2003. Modeling and Characterization of Nanostructured Materials.
- [4] Y. J. Liu et X. L. Chen. Evaluations of the effective material properties of carbon nanotube-based composites using a nanoscale representative volume element. *Mechanics of Materials* , 35(1-2) :69 – 81, 2003.
- [5] G.M. Odegard, T. S. Gates, K. E. Wise, C. Park et E. J. Siochi. Constitutive modeling of nanotube reinforced polymer composites. *Composites Science and Technology* , 63(11) :1671 – 1687, 2003. Modeling and Characterization of Nanostructured Materials.
- [6] G. M. Odegard, S. J. V. Frankland et T. S. Gates. Effect of nanotube functionalization on the elastic properties of polyethylene nanotube composites. *AIAA Journal* , 43(8) :1828 – 1835, 2005.
- [7] M.M. Shokrieh et R. Rafiee. Stochastic multi-scale modeling of cnt/polymer composites. *Computational Materials Science* , 50(2) :437 – 446, 2010.
- [8] P.D. Spanos et A. Kontsos. A multiscale Monte-carlo finite element method for determining mechanical properties of polymer nanocomposites. *Probabilistic Engineering Mechanics* , 23(4) :456 – 470, 2008.